

高等学校教材

微电子化学 技术基础

► 刘玉岭 李薇薇 周建伟 编



化学工业出版社

教材出版中心

高等学校教材

微电子化学技术基础

刘玉岭 李薇薇 周建伟 编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

微电子化学技术基础/刘玉岭, 李薇薇, 周建伟编.
北京: 化学工业出版社, 2005. 6
高等学校教材
ISBN 7-5025-6548-5

I. 微… II. ①刘…②李…③周… III. 微电子技术-
化学-高等学校-教材 IV. TN4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 070793 号

高等学校教材

微电子化学技术基础

刘玉岭 李薇薇 周建伟 编

责任编辑: 宋林青 陈 丽

文字编辑: 颜克俭

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010) 64982530

(010) 64918013

购书传真: (010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 25½ 字数 642 千字

2005 年 7 月第 1 版 2005 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6548-5/G · 1674

定 价: 44.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

随着科学技术的日益发展,信息产业在国民经济中占有相当大的比重,而微电子技术是信息产业的核心。近些年来,随着微电子技术迅猛发展,集成电路规模不断增大、集成度日益提高、器件尺寸逐年减小,已经迈入 GLSI 时代,同时也标志人类进入了一个高度信息化的时代。

集成电路工艺技术的不断发展以及微细加工的逐渐成熟,实现了集成电路特征尺寸进入纳米级,且运行速度越来越快、电路规模越来越大、功能越来越强。形成了 IC 的小型化、智能化、低成本、高可靠、高效率等特点。

随着微电子工艺技术与产品在国家经济中占有越来越大的比例,近些年来我国也较重视微电子行业的发展,微电子技术是一个知识密集型的技术领域,涉及化学、机械、物理、摩擦学、流体力学、物理化学、材料学等多种学科。在微电子工艺中化学作用是至关重要的因素。微电子器件制备过程中很多工序都要利用化学作用来完成,而化学作用的效果将直接影响器件的可靠性和成品率。

近年来与微电子相关的文献、资料较多,技术领域越来越宽。但有关微电子化学基础方面的著作较少,贴近工业生产的资料更少,这就使得许多有心钻研此领域的大专院校师生、工程技术人员,苦于没有一本系统的专业书籍可供教学、科研、产业化参考。

为了适应微电子行业在我国迅猛发展的趋势及对高层微电子技术人才需求的持续增加,刘玉岭教授和他的博士生李薇薇、周建伟老师等组成了编写组,以作者多年的科研、教学经验为基础,并收集了大量文献资料及著名学者(如孙以材、谢希文、林明献、张俊彦、毕克允等)的著作作为参考,经过系统整理,编撰了本书,以满足高等院校、有关科研单位和企业工程技术人员急需。

本书主要介绍了衬底材料化学特性、净化技术、IC 制备等相关化学基础等,各章节之间在技术上既有独立性,又和其他章节相关联。在编排上基本以 IC 工艺制备为主线,并以技术中的化学原理为重点,介绍了最新的科研技术以及新技术发展趋势与展望。

第 1 章中介绍了硅材料以及硅化合物的化学性质,半导体工业的相关化学用品。

第 2 章重点介绍了目前主流的硅单晶的加工中化学原理,超大规模集成电路硅衬底的抛光原理。

第 3 章介绍了微电子制备工程中环境的洁净要求及技术,超净高纯试剂纯化机理。

第4章介绍了清洗工程中净化水的制备原理以及方法，重点介绍反渗透制备法。

第5章详细介绍了硅片清洗技术的基本原理、常用试剂、清洗设备等，并展望了未来清洗技术的发展趋势。

第6章重点介绍键合的基本原理和基本方法。键合晶片的测试技术与原理键合技术在微电子中的应用。

第7章介绍腐蚀的方法及原理，表面微机械加工技术与原理。

第8章集中介绍了 SiO_2 的结构、性质、制备原理等，介绍了 SiO_2 中杂质分析， SiO_2 质量检测手段等。

第9章主要介绍了蚀刻技术及原理，并着重介绍了湿式蚀刻和干式蚀刻技术。

第10章介绍了多层布线与全局平面化技术的意义作用及相关的机理，CMP中测定与工程种类的关系并展望了CMP技术的未来发展方向。

第11章介绍了电镀原理、化学镀原理，并重点介绍了水溶性涂料性质、作用、应用范围等。

本书的服务对象，着重于高等院校学生、研究生及从事微电子技术相关领域的工程技术人员。因为本书涉及微电子工艺中的各种化学过程，各单位可以根据需要选取不同章节进行教学。希望本书对我国微电子行业技术发展、工艺水平提高会起到很好的促进作用。

全书主要由刘玉玲、李薇薇、周建伟编写。参与编撰的还有檀柏梅、王胜利、王娟、牛新环、尹睿、张远祥、袁育杰、赵之雯、李广福等。谨在此对提供支持和帮助的同事和友人表示衷心感谢！

因为本书涉及知识面广，时间短促，水平有限，难免有不当之处，恳请广大读者批评指正。

编 者

2005年1月

内 容 提 要

本书介绍了超大规模集成电路相关的化学技术。全书共分 11 章，内容涉及硅材料及硅化合物化学性质、衬底加工、环境净化、净化水的制备、净洗技术、硅气相外延、键合、微机械加工、器件氧化、扩散与离子注入、制版、蚀刻、多层布线与全局平面化、电镀与化学镀以及金属处理。

本书可作为电子科学与技术学科高等教材，也可作为教师、研究生的专业参考书，同时对从事微电子方面的企业和科研单位的专业技术人员也有重要的参考价值。

目 录

1 硅材料及硅化合物化学性质	1
1.1 硅的化学性质	1
1.2 硅化合物的化学性质	3
1.3 超净高纯试剂	21
1.4 半导体工业用化学品	26
1.5 电子工业用光刻胶、涂料和黏合剂	30
2 超大规模集成电路衬底加工	38
2.1 硅单晶的加工成形技术	38
2.2 超大规模集成电路硅衬底的抛光	54
参考文献	65
3 微电子技术中的环境净化	67
3.1 厂房的洁净技术基础	67
3.2 高纯气体制备机理	75
3.3 超净高纯试剂纯化机理	105
4 洗净工程中净化水的制备机理	109
4.1 天然水中的杂质	109
4.2 超纯水	112
4.3 离子交换树脂	116
4.4 电渗析法制备纯水的原理	121
4.5 反渗透法制备纯水的原理	125
4.6 反渗透膜的技术现状	131
4.7 反渗透膜的污染与清洗	135
4.8 反渗透膜生物污染与防治	138
5 净洗技术工程	148
5.1 概述	148
5.2 晶片清洗的基本理论及方法	151
5.3 颗粒吸附状态分析及优先吸附模型	154
5.4 表面活性剂	157
5.5 硅片清洗的常用方法与技术	160
5.6 清洗设备的结构	168
5.7 溶液清洗技术的研究现状	169
5.8 新型兆声清洗	172
参考文献	173
6 键合技术工程	175
6.1 键合的基本原理及基本要求	175

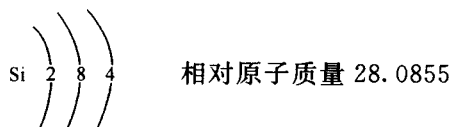
6.2	几种主要的键合方法	176
6.3	键合晶片的表征测试方法	177
6.4	键合技术在微电子学中的应用	178
6.5	键合技术的应用	189
	参考文献	205
7	微机械加工技术工程	206
7.1	各向异性腐蚀	209
7.2	各向同性腐蚀	238
7.3	阳极腐蚀	245
7.4	电钝化腐蚀	250
7.5	表面微机械加工技术	260
7.6	干法腐蚀	269
7.7	LIGA 技术工艺及推广	277
	参考文献	283
8	微电子器件氧化技术工程	285
8.1	二氧化硅的结构	286
8.2	二氧化硅的性质	287
8.3	二氧化硅膜的制备及其原理	290
8.4	二氧化硅-硅界面的物理性质	307
8.5	二氧化硅玻璃中的杂质	308
8.6	杂质在二氧化硅中的扩散	312
8.7	二氧化硅膜质量的检验	316
9	蚀刻技术	321
9.1	简介	321
9.2	蚀刻技术中的术语	321
9.3	湿式蚀刻	322
9.4	干式蚀刻	324
	参考文献	329
10	多层布线与全局平面化技术	330
10.1	化学机械研磨在新一代大型集成电路中所扮演的角色	331
10.2	超精密研磨技术与 CMP 之基础——CMP 的定位与 CMP 研磨的机制	336
10.3	CMP 的要素技术	342
10.4	CMP 中测定与工程种类的关系	374
10.5	CMP 的未来	375
	参考文献	377
11	电镀与化学镀	379
11.1	电镀概述	379
11.2	化学镀原理	387
11.3	水溶性涂料	391
	参考文献	392
	附录	394

1 硅材料及硅化合物化学性质

1.1 硅的化学性质

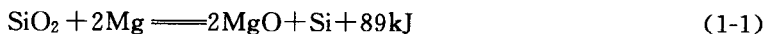
微电子技术中应用最多的是硅材料，IC 制备中，许多工序都需要进行高洁净的清洗，这涉及硅与其化合物的化学性质，但有关微电子技术的相关资料与著作对硅及其化合物的化学性质则涉及很少，这对微电子工作者及学生掌握微电子技术和进行研发较为不利，半导体器件制备中出现的许多问题皆是因对硅的化学性质缺乏认识。为此这里把硅及其化合物的化学性质作为一个重要章节来介绍。

1.1.1 硅及单晶硅的化学性质



硅在地壳中含量很大，大约占地壳质量的 1/4。硅是构成各种岩石的主要成分，自然界中没有游离态的单质硅，硅存在于化合物如石英、硅酸盐矿物中。

单质状态的硅可用镁或铝等金属在高温下将 SiO_2 还原而制得。与镁反应前，须将反应物磨碎混合。反应如下

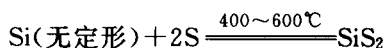
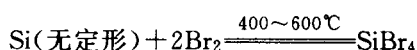
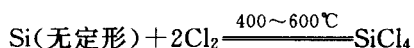
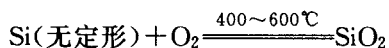


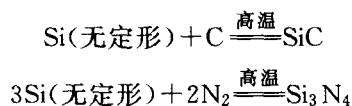
为了除去生成物 MgO 和过剩的 SiO_2 ，须用盐酸和氢氟酸加以处理



硅的性质很大程度上依赖于其颗粒的大小。由 SiO_2 和 Mg 反应而生成的无定形硅呈棕色粉末。

硅晶体是灰色、硬且相当脆的晶体，密度为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔点 1420°C ，沸点 2360°C 。在化学性质方面，单晶硅很不活泼，而无定形硅就活泼得多。无定形硅在正常条件下就能和氟作用，在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 时能和氧、氯、溴和硫反应。在很高的温度下，硅与氮和碳也能起反应，但作用不完全



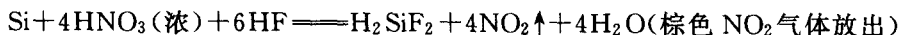
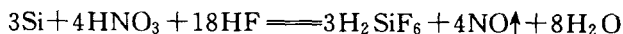


硅很容易溶解于许多熔化的金属中，一种情况是溶于 Zn、Al、Sn、Pb、Au、Ag 等时不发生化学反应；而另一种情况是溶于 Mg、Ca、Cu、Fe、Pt、Bi 等金属时形成化合物（如 Mg_2Si ），称为硅化物。

在工业上，将 SiO_2 、铁矿和炭强烈加热，就得到硅与铁的合金（硅铁）。在鼓风炉中制得的合金含硅量可达 20%，如希望含更多的硅，则需要在电炉中制造。利用硅铁可以制耐酸材料，因为只要在铁中含 15% 的 Si，则除盐酸以外，与通常的酸都不起作用；而如含 50% 的 Si，则与盐酸也不起作用。硅铁最重要的应用是在冶金方面，利用它可以做成各种含硅的特种钢和特种铁。

与碳化物相似，到目前为止，所知道的仅有简单形式的硅化物。在某些情况下，硅以常见的化合价与金属化合（如 Mg_2Si 、 Mn_2Si 、 MnSi 、 Cr_2Si_3 ），而在其他情形中，硅的价键情况尚不明瞭（如 VSi_2 、 Cr_2Si 、 CrSi_2 、 ReSi_2 、 MnSi_2 ）。硅化物具有硬度高、热稳定性好等特点。仅仅是与某些最活泼金属化合的硅化物（如 Li_3Si 、 CaSi_2 、 Ca_3Si_2 、 Mg_2Si ）才容易被水或稀酸分解，大多数硅化物对于这两种试剂是很稳定的。然而，多数硅化物（尤其是含硅量大的）则极易被强碱所分解。

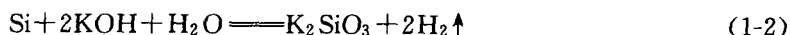
在通常条件下硅单晶和酸不起反应，只与混合酸 HF-HNO_3 反应。



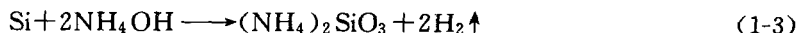
在有氧化剂的情况下，Si 与 HF 也起反应，如在 CrO_3 、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液中加入氢氟酸。用化学方法显示硅单晶的晶体缺陷时就采用这一原理，如笔者研究成功并被硅材料厂及器件厂检验所采用的重铬酸铵缺陷显示剂：配制 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 20% 溶液为标准液，40% HF 与酸，按 1:1 混合，可有效显示硅单晶不同晶面的位错、层错、杂质条纹、微缺陷、外延缺陷及各种雾缺陷。 $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为氧化剂，因单晶的表面缺陷部位应力大，能量高，优先被氧化。氧化产物 SiO_2 与 HF 反应生成可溶的六氟硅酸络合物，它通过扩散进入溶液使未反应的硅裸露出来，硅再被氧化；氧化产物又被络合溶解，扩散离开表面。因反应放热，溶液的热流动加速了产物外扩散，而硅单晶的完美处，因能量低，反应较慢出现了速率差，反应与络合周而复始进行，出现了缺陷蚀坑。其反应如下



强碱能和硅反应，生成硅酸盐并放出氢，例如下式



弱碱同样能有这种反应



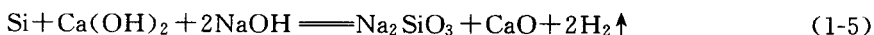
半导体器件制程中，用 1 号液（氨水：双氧水：水 = 1:1:5），就存在该反应。

在高温时，气态氟化氢与硅进行反应：



浓度极小的 OH^- 也能与硅起作用，甚至从玻璃中溶解出来的含有极少量强碱的水也能和硅慢慢起反应。因为弱的硅酸所生成的盐，其稀溶液又发生水解，致使实际上在反应过程中， OH^- 的浓度并不减小。因此，此反应在实质上是水被硅所分解了，而且极少量的强碱的存在是起了催化作用。如欲制得 1m^3 氢气，仅需消耗 0.63kg 硅，而如用铁，则需要 2.5kg （尚未计算反应所需大量的酸）。

许多硅化物如硅化铁，与自由硅相类似，也能与强碱起反应。特别是在野外的环境里，为了迅速得到氢气，可用高浓度的硅化铁粉末与干燥的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 NaOH 混合物反应。点着后开始闷烧，并剧烈地放出氢气，其反应方程式为



此混合物在工业上叫做生氢剂。

1.2 硅化合物的化学性质

硅在化合物中主要呈现 4 价，虽然通过 $\text{SiO}_2 + \text{C} \xrightarrow{2000^\circ\text{C}} \text{SiO} + \text{CO}$ 可得到一氧化硅，但自然界化合物中的硅总是 4 价的。

1.2.1 二氧化硅

由元素硅合成二氧化硅时，放出大量热



这就决定了 SiO_2 的极大的稳定性。二氧化硅是无色固体，熔点达 1713°C 。

二氧化硅（或硅石、硅酸酐）在自然界中主要以石英矿的形式存在。大而透明的石英常称为水晶。普通的砂子是混有杂质的石英的岩层遭到破坏后的主要产物之一，它同时也是最重要的建筑材料之一，世界上每年的消耗量约达 3 亿吨。自由的二氧化硅的数量约占地壳总质量的 12%，各种岩层的成分或多或少都和 SiO_2 （约占地壳总质量的 43%）有着化学关系。

熔化的二氧化硅在 2590°C 时才徐徐沸腾。除了石英（密度为 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ ）以外，自由的 SiO_2 有时以鳞石英（密度为 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ ）或白硅石（密度 $2.3\text{g}/\text{cm}^2$ ）两种稀少的矿物存在。某些不同形态的石英矿有着特殊的名称。如大而透明的晶体常常叫做水晶，紫色的叫做紫水晶等。微晶体构成的石英与一些其他物质混合，成为玛瑙、碧玉等。

石英晶体能使偏振光面旋转，并且可以左旋或右旋。两者类型不同，并且互为镜像。如图 1-1 所示。这种结晶构型叫做对映体。

石英是制造超音波仪器的常用原料。石英在这一方面的利用在于从它的晶体所切出的薄片和高频率电场的特殊关系上：在电场作用下，石英片做间歇地伸张和收缩，其频率等于所加电场的频率。因此，在石英片周围的介质中引起了类似于声波的波动，但具有不同的频率。如常见的石

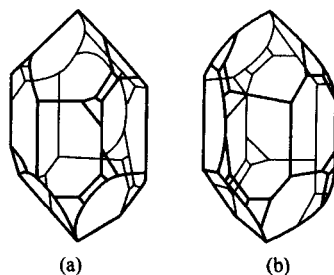
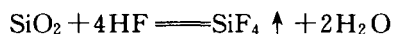


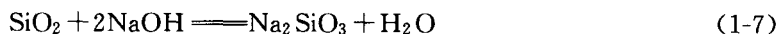
图 1-1 左旋石英 (a)、右旋石英 (b) 示意

英钟、石英表等都采用石英振子。

SiO_2 不溶于水，除 HF 外不和其他酸起反应，和 HF 的反应如下



强碱溶液能逐渐地和 SiO_2 作用，形成相应的硅酸盐，例如



非常细的二氧化硅粉末当和强碱溶液混合并加热时，能迅速溶解；通常也将 SiO_2 与强碱或碳酸盐在高温下熔化，使其相互反应生成相应的硅酸盐，同时放出 CO_2 ，反应如下式



反应的结果就是硅酸置换了碳酸。

1.2.2 一氧化硅

硅氧化物除了二氧化硅外，还有一氧化硅 (SiO)，它在成分上与一氧化碳相似。它在自然界中并不存在，但能按下法制成



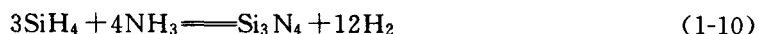
在常压下， SiO 在 1700°C 左右开始升华（在该温度，所用的原料并不挥发）。在蒸气中， SiO 是一个独立的化合物；在固态是否也是这样，至今还不完全清楚。在真空中于 1800°C 时所得的 SiO 呈黄褐色，其独立存在的物质是靠 X 射线分析得知的（别列兹基和拉柏保特，1950 年）。将 SiO 蒸气很缓慢地冷凝，分解成 SiO_2 和 Si ，为一个精密的混合物（褐色粉末）。 SiO 可被空气中的氧逐渐氧化，并易溶于强碱中生成硅酸盐放出氢气。 SiO 的工业名称为“单氧硅”，可作为绝缘材料。 SiO 具有一种有趣的性质，即把它摩擦时容易生电，并且带着强的负电。

1.2.3 硅的硫化物

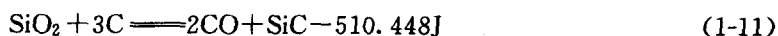
硅的硫化物在自然界中并不存在，这与其氧化物的广泛分布正好相反。将无定形硅与过量的硫在减压加热下熔化，二硫化硅 SiS_2 成白色丝状针形结晶析出（熔点 1090°C ，沸点 1130°C ）。二硫化硅被水慢慢分解生成 SiO_2 和 H_2S ，与溶解的硫化物生成硫代硅酸 (H_2SiS_3) 的盐。在高温下（例如 Si 与 CS_2 的蒸气反应）能得到一硫化硅 (SiS)_x，它呈黄色针状，被水分解生成 H_2S 和 SiO_2 。黄色的硫氧化硅 SiOS 也是存在的。

1.2.4 氮化硅

将元素硅与氮加热至 1300°C 以上，可直接化合成氮化硅 (Si_3N_4)，并放出大量的热 (656.888kJ/mol)。氮化硅是很轻的白色粉末，在 1900°C 左右升华。与水沸腾时，它能慢慢水解成为 SiO_2 ，并放出氨。与氰及氰氨化物相似，硅能生成 $\text{Ca}(\text{SiN})_2$ 和 CaSiN_2 ，它们可用硅化钙在氮气中加热而得。氮化硅是 IC 制备中抗辐射很强的介质与绝缘材料及钝化介质，在半导体器件中常用硅烷与氨反应，化学气相沉积 (CVD) 法的反应原理为



将 SiO_2 与炭在电炉中加热到 2000°C 时，制成碳化硅 (SiC)，通常叫金刚砂。反应按下列总方程式进行



纯净金刚砂是无色晶体（在 2200℃ 以上分解为单质）。但工业产品常因含有杂质而颜色变深。金刚砂在实用上最为重要的性质是其硬度仅次于金刚石。因此金刚砂广泛用于制作坚硬的物质，如用它来制造砂轮。

在化学性质方面，金刚砂对于酸很稳定（除了浓 HF 和 HNO₃ 的混合物）。相反，在空气中与强碱相溶，易被破坏而成为硅酸盐及碳酸。

金刚砂具有很高的导电性，因此用以制造电熔炉。西利脱就是由金刚砂、元素硅和甘油在 CO₂ 或氮气中加热至 1500℃ 而成的。西利脱具有良好的机械强度、化学稳定性和导电性（后者随着温度的升高而增加）。

硅单晶片研磨料常用金刚砂。

1.2.5 硅酸盐

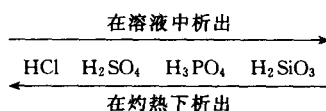
硅酸盐（如天然硅酸盐）通常是无色的，难熔化，几乎不溶于水。只有为数极少的盐（如 Na₂SiO₃）能溶于水。这种能溶的盐通常称为“可溶玻璃”，其水溶液则称为“水玻璃”。

可溶性玻璃中除了含有 Na₂SiO₃ 外，还有 Na₂Si₂O₅。后者可逐渐失去 SiO₂，致使在溶液中变成了硅酸钠（浑浊，有时结成凝胶），在长期保存时即能观察到。保存此溶液的瓶子必须用橡皮塞，如果用玻璃塞或软木塞，会把瓶口粘住。

偏硅酸钠水解生成二偏硅酸钠 $2\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 2\text{NaOH}$ ，并且在 0.5mol 溶液中有 14% 水解；0.05mol 溶液中有 28% 水解；0.005mol 溶液中有 32% 水解；二偏硅酸钠的水解进行要弱得多：0.5mol 溶液仅有 2.4% 水解；0.05mol 溶液中有 6% 水解。

因为硅酸是一个非常弱的酸，“水玻璃”由于水解就明显地呈碱性；弱酸与强碱所形成的硅酸盐在溶液中的水解是完全的。按同样理由，将硅酸盐用其他的酸（包括碳酸）处理时，就很容易析出硅酸。

硅酸盐在溶液中用碳酸处理时能够析出硅酸，如果在相当高温的情况下，反应就向逆方向进行。前者的反应是因为硅酸酸性较弱（离解度较小），而后者的反应是因为硅酸在加热时的挥发性较小。按照不同的离解度和挥发性，可将一系列的酸清楚地区别开来，因此自由酸析出的条件，一种是在溶液中，另一种是在灼热下；这样的区别，可以表示为



自由的硅酸几乎不溶解于水（形成真溶液）。可是它很容易形成胶体溶液，因此通常只沉淀出一部分。硅酸的无色凝胶状沉淀，其成分并不符合简单的 H₂SiO₃ 分子式，而是符合一个比较普遍的通式—— $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，其中 x 和 y 两个系数随不同的沉淀条件而变化。当 $x > 1$ 时，就成为各种多硅酸，很多矿石就是多硅酸的衍生物。

硅酸的离解度很小（ $K_1 = 3 \times 10^{-10}$ ， $K_2 = 2 \times 10^{-12}$ ）。其水合形式（具有不同的 x 和 y ）中，具有或多或少的稳定性并能以一定的化合物单独存在的，仅有偏硅酸——H₂SiO₃（ $x=1$ ， $y=1$ ）；二偏硅酸——H₂Si₂O₅（ $x=2$ ， $y=1$ ）；正硅酸——H₄SiO₄（ $x=1$ ， $y=2$ ）；H₆Si₂O₇（ $x=2$ ， $y=3$ ）和 H₁₀Si₂O₇（ $x=2$ ， $y=5$ ）。其他的水合物基本上是这些酸的混合物，或它们与 SiO₂ 或与水所成的混合物。

虽然每个 SiO_2 含有多于 2.5 个 H_2O 的水合物是不存在的, 然而它们的许多盐却是已知的。如 $\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的络合物, 其中氧可被 Mo_2O_7 、 W_2O_7 等所替代, 这些化合物是杂多酸类型的盐, 例如 $\text{H}_8[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_6)_6]$ 酸, P 和 As 也能形成类似的化合物。

硅不能生成过氧化物, 且也从来没有制得过它的过氧酸。但过氧化氢与 SiO_2 及硅酸盐的加合产物, 却是已知的。又如组成为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的水合晶体, 此物质呈白色粉末, 易溶于水。

许多具有不同的 x 和 y 系数的硅酸盐的水合物是已经熟知的了。所谓简单的硅酸盐, 就是硅酸中的氢全部地或部分地被某种金属所取代而成的产物。在自然界中分布比较广泛的复杂的硅酸盐, 主要是由通式为 $x\text{a}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 的酸所衍生的。其中最重要的是铝硅酸盐 ($\text{a}=\text{Al}$), 特别是长石类, 它们占地壳总质量 1/2 以上。这些矿石有:

正长石 $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ 或 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

钠长石 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

钙斜长石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 或 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

可基于它们的组成来命名。

根据原来的二氧化硅水合物的类型, 简单的硅酸盐可分为偏硅酸盐 (H_2SiO_3 的衍生物)、正硅酸盐 (H_4SiO_4 的衍生物) 和其他具有任何 x 和 y 的硅酸盐, 如工业上重要的石棉 ($\text{Mg}_3\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$ 或 $3\text{MgO} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) 和滑石 ($\text{Mg}_3\text{H}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ 或 $3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$), 都是简单的硅酸盐。具有很高的机械强度的绿色矿石——玉石 ($\text{Ca}_{2\text{a}}\text{H}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$ 或 $2\text{CaO} \cdot 5\text{aO} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$, 这里 $\text{a}=\text{Mg}$ 及 Fe , 其数量不定), 在石器时代常用其制造工具。

云母类属于分布极广的铝硅酸盐, 例如白云母 (钾云母) —— $\text{K}_2\text{H}_4\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ 或 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 。具有重要工业意义的铝硅酸盐——霞石 ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 或 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), A. E. 费尔斯曼发现在库尔斯克半岛上有很丰富的霞石矿。

沸石是一种特殊的铝硅酸盐, 其成分可以表示如下: $\text{M}_x\text{a}_y\text{O}_{2y} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 这里 $\text{M}=\text{Ca}$ 、 Na (Ba 、 Sr 、 K 比较稀少), 而 $\text{a}=\text{Si}$ 、 Al , 其相互间的关系可以变化。它们具有松的晶体结构, 而且所包含的水可被其他液体代替 (酒精、氨等), 并且阳离子 M 也可被其他阳离子所代替。沸石所含的水与其他矿物如石棉、滑石、白云母的化合水不同, 前者所含的水是“吸合”的。如将沸石小心加热, 能渐渐失去水分, 甚至于完全失水, 但其基本结构并没破坏。

岩石常常是各种不同矿物的混合物, 从其外表就可以看出来。例如, 花岗石是由石英、长石、云母组成的, 其 SiO_2 含量约 70%。

现在依靠 X 射线的帮助, 可以知道一系列硅酸盐的立体结构。硅酸盐有多种类型, 它们相互之间的区别, 就在于四面体离子 SiO_4^{4-} 的组合关系。

有些类型的化合物属于最简单的硅酸盐型, 如图 1-2 所示。由图可见, 在第一种情形中, 一个晶格单位只有一个 SiO_4^{4-} ; 第二种情形的晶格中有 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (由两个四面体 SiO_4^{4-} 组成, 而且共享一顶点); 第三种在晶格中有环状离子 $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$ (由 3 个 SiO_4^{4-} 四面体组成, 每一个四面体的两个顶点与其他四面体共用)。

硅酸盐结构的另一类型叫做硅酸盐图, 如图 1-3 所示, 因为它们是由连续不断的四面体 SiO_4^{4-} 所组成的。这种组合可有单链、双链和平面的特征。最后, 还有一种立体的。所有这些晶格, 其 Si^{4+} 可由 Al^{3+} 等替代, 而 O^{2-} 可由 OH^- 替代。与硅酸离子同时存在的 K^+ 、 Na^+ 等离子可以分布在链或面之间, 也可以在立体结构的间隙中。

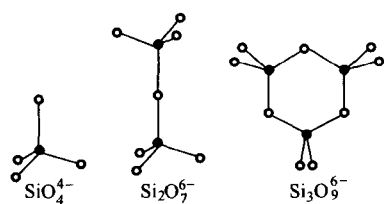


图 1-2 最简单硅酸盐阴离子的结构

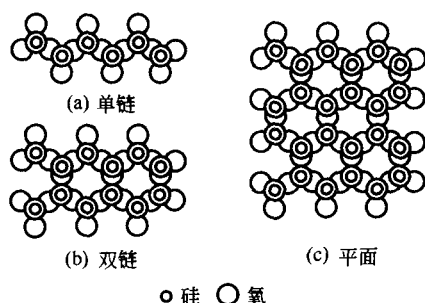
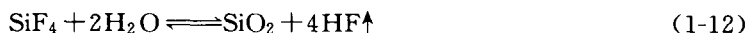


图 1-3 硅酸盐图的结构

1.2.6 硅的卤化物

含卤素的硅化合物的通式是 SiF_4 ，它们可直接由下法合成： $\text{Si} + 2\text{F}_2 \longrightarrow \text{SiF}_4$ 。氟在普通条件下就能起反应，而其他的卤素则需要加热。所有的卤化物 SiF_4 都是无色的。在通常情况下， SiF_4 是气体， SiCl_4 和 SiBr_4 是液体， SiI_4 是固体。 SiCl_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 是硅外延的重要材料。

卤化硅能和水起剧烈的反应，其反应如下



对于 Cl、Br 和 I 的硅化物，平衡向右进行；对于 F，平衡向反方向进行。卤化硅水解的结果是生成固体的 SiO_2 （准确地说是 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ）。卤化硅在潮湿的空气中冒烟。

现将卤化硅的一些物理常数列于表 1-1。

表 1-1 卤化硅的一些物理常数

物 质	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
生成热/(kJ/mol)	1506.24	627.6	393.296	125.52
熔点/℃	-77(加压)	-68	+5	124
沸点/℃	-90(升华)	+57	155	290

SiF_4 是生产磷酸盐肥料时的副产品，氟化硅毒性很大。将氯作用于灼热的 SiO_2 和碳的混合物，得到氯化硅： $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 2\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{CO} + \text{SiCl}_4 - 20.92\text{kJ}$ 。此反应是由 B. H. 斯毕村（1930 年）研究发现的。反应速度主要取决于二氧化硅原来的晶体构型（布特尼科夫和克廉奇，1936 年）。

以气态 HBr 或 HI 与 SiCl_4 蒸气反应，能方便地得到溴化硅或碘化硅。如果以碘或溴来置换氯，就不能达此目的，而只能生成混合卤化硅 SiCl_3Br 、 SiCl_2Br_2 、 SiCl_3I 、 SiBr_3I 等。将 SiCl_4 和 SbF_3 加热，它们相互反应而生成相似的氟氯化物—— SiFCl_3 、 SiF_2Cl_2 、 SiF_3Cl 。在高温下，这些不同类型的分子间达成平衡。例如将 SiF_2Br_2 加热到 700°C 时，混合物中同时存在有 SiBr_4 （4%）、 SiFBr_3 （25%）、 SiF_2Br_2 （40%）、 SiF_3Br （23%）、 SiF_4 （8%）。混合卤化物的性质具有相应于简单卤化物的过渡性质。 SiI_4 的性质与硫氰化硅 $\text{Si}(\text{SCN})_4$ 相近，后者可用 SiCl_4 和 $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ 在苯溶液中相互作用而制得。它无色晶体（熔点 144°C ，沸点 313°C ），容易水解。已知组成为 $(\text{SiCl})_x$ 的氯化硅，是黄色物质，在 190°C 左右变为橙红色，冷却时又恢复原状。

在硅的卤化物中，对 SiCl_4 的研究比较详细。它与几种金属氧化物在加热下的反应，与它和水的反应相似（在个别情形中，反应很剧烈）。例如， SiCl_4 与 Al_2O_3 的反应： $3\text{SiCl}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow 3\text{SiO}_2 + 4\text{AlCl}_3 + 28\text{kJ}$ 。以非金属氧化物与 SiCl_4 反应，氧同样可以置换氯。例如， SiCl_4 使 P_2O_5 转变为 POCl_3 ，使 SO_3 变 $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ 。将 SiCl_4 与空气的混合气体通过灼热的管子，能形成挥发而不稳定的无色氯化硅，其组成为 Si_2OCl_6 、 $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$ 等（已知也有具有相似组成与性质的溴氧化物）。自然界中也有相应的氟化物存在，例如矿石黄玉 $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F}, \text{OH})_2$ 。有趣的是， SiO_4 与金属钠要在红热的温度才能起反应（生成 NaCl ，并析出无定形硅），而 SiBr_4 和 SiI_4 的反应则比较容易进行。热的 SiI_4 蒸气和空气接触时容易着火，这是 SiI_4 的特性。

SiCl_4 及其同系物能与其他物质形成加合物，例如 $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ ， $\text{SiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ， $\text{SiBr}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ 。大部分硅的络合物是不稳定的。下面将讨论到的 SiF_4 衍生物和氢氟酸盐是一些重要例外。

SiCl_4 用氨水处理时，生成四氨基硅 $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ ，将它加热可以得到许多不同的氮化物：



前文所提到的氮化硅是最终产品。

除了最简单的卤化物 SiF_4 外，知道的硅的卤化物还有 Si_2F_6 ，其一般制法是将 SiF_4 与无定形硅在高温时相互作用，反应如下： $3\text{SiF}_4 + \text{Si} \rightleftharpoons 2\text{Si}_2\text{F}_6$ 。 Si_2F_6 是无色的液态或固态物质（例如： Si_2Cl_6 在 3°C 时熔化， 147°C 时沸腾）。也有较长硅链的氯化物或溴化物，目前已知可达到 $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ 和 $\text{Si}_4\text{Br}_{10}$ 。也曾报道过组成为 $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ （黏稠液体）和 $\text{Si}_{25}\text{Cl}_{52}$ （可塑体）的化合物。

所有复杂的硅的卤化物都容易被水分解，最后生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 和相应的氢卤酸。如果令此反应在低温与水不足的条件下进行，则生成不稳定的水解中间产物，组成中还保持有 $\text{Si}-\text{Si}$ 键。如 Si_2Cl_6 在此情况下生成叫做硅草酸的化合物 $(\text{SiOOH})_x$ ，呈白色粉末，不溶于水，且不具酸性，当摩擦或加热时发生爆炸性的分解，能溶于强碱中并放出氢。

SiF_4 和 HF 相互作用时生成络合的硅氟酸



在水溶液中反应向右进行，而在气态时则相反。

游离的 H_2SiF_6 是一个强的二元酸。其大部分的盐（称为硅氟酸盐）是无色的，且易溶于水。在普通金属所衍生的盐中，钾盐特别是钡盐，最难溶于水。

即使在常温下， H_2SiF_6 在蒸气中也有 50% 以上离解。将它的浓水溶液冷却，可以得到无色晶体，其组成为 $\text{H}_2\text{SiF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （熔点 19°C ）。其他卤素不能生成相似的络合酸 H_2SiF_6 。显然，氟之所以能生成上述化合物，是因为 F^- 的体积比 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 小得多。生成的 H_2SiF_6 在稀的水溶液中有下列常数

$$K = [\text{SiF}_4][\text{F}]^2 / [\text{SiF}_6] = 7 \times 10^{-7}$$

游离的 H_2SiF_6 在啤酒厂用做杀菌剂；略溶的钠和钡的硅氟酸盐在农业上用来杀死害虫；易溶的镁、锌和铝的硅氟酸盐，在工业上叫做“氟流脱”，用于建筑材料（使水泥表面具有防水性）。

加热时，所有硅氟酸盐都分解成 SiF_4 和相应的金属氟化物。例如 Na_2SiF_6 的热分解反

应在约 450℃ 开始显著地进行： $\text{NaSiF}_6 \rightleftharpoons 2\text{NaF} + \text{SiF}_4$ 。溶在液体 HF 中的氟硅酸盐也进行着类似的分解。如反应依下式进行： $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 2\text{HF} \rightleftharpoons 2\text{NaHF}_2 + \text{SiF}_4$ 。氟硅酸盐被氨分解时放出游离的硅酸，如： $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons 2\text{NaF} + 4\text{NH}_4\text{F} + \text{Si}(\text{OH})_4$ 。强碱（NaOH 或 KOH）也能发生相似的作用，但是如果有过量的碱，则生成相应金属的硅酸盐，而不析出硅酸的沉淀。

关于硅的卤化物的水解，对 SiF_4 ，因为有 H_2SiF_6 生成，所以比较复杂，可表示如下： $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{SiF}_6$ 。这样就生成了硅氟酸。有时用 HF 溶液与 SiO_2 或玻璃互相作用，也能生成 H_2SiF_6 。

1.2.7 硅的氢化物

将稀 HCl 和硅化镁（ Mg_2Si ）在氢气中相互作用，可以制得硅的氢化物（硅氢化合物或硅烷）。硅氢化物的组成和结构式（ SiH_4 、 Si_2H_6 等，已知的直到 Si_6H_{14} ）和烷烃类似。其物理性质和烷烃也很类似。硅烷是无色的，其同系列中的第一个在通常条件下是气体，其后则是液体；对一般的化学性质来说，两者之间有着鲜明的差别。正和很不活泼的碳氢化合物相反，硅烷是非常活泼的物质。如它易在空气中燃烧，生成 SiO_2 和水，且在燃烧过程中放出大量的热（1288.672kJ/mol， SiH_4 ）。硅烷 SiH_4 是硅外延中氮化硅钝化膜制备中的重要原料之一。

硅烷的稳定性随着分子中硅原子的增加而迅速降低。将 Mg_2Si 与盐酸作用或在液氨中与 NH_4Br 反应（后者能使硅烷的产率相对较高）可得到硅烷混合物，各硅烷含量随硅原子数增加而减少。将气体混合物强烈冷却，并在隔绝空气的情况下进行分级蒸馏，可得到单独的硅烷一直到 Si_6H_{14} 。此同系物中前面的几个，其物理常数见表 1-2 所列。

表 1-2 硅烷的物理常数

物 质	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}
熔点/℃	-185	-129	-117	-91
沸点/℃	-112	-14	+53	107

所有硅烷都具有特殊的臭味，并且剧毒，易燃易爆。加热时，此系中的高级化合物即分解，并生成 SiH_4 、Si 和 H_2 。将 SiH_4 继续加热（大约到 400℃），分解成硅和氢。硅烷被氧化剂氧化后，生成 H_2O 和 SiO_2 。它们与自由卤素的反应与碳的反应相似，卤素能连续地、一个个地转换出氢。当有催化剂（ AlCl_3 ）存在时（与碳的化学不同），卤化氢（如 HCl）也能以卤素置换出氢来： $\text{SiH}_4 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{SiH}_3\text{Cl}$ 。

硅烷与浓硫酸不起反应（与碳氢化合物相似），但它们能被水解，例如： $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{H}_2 + \text{SiO}_2$ 。然而在石英容器中用经过仔细提纯的水，则反应非常缓慢，几乎觉察不到。如有微量的碱存在，尤其是强碱的存在，反应速度便迅速增加。在通常情况下，一昼夜后，反应物的 20% 被水分解了。

类似不饱和碳氢化合物的不饱和硅氢化合物，略有研究的仅有二氢化硅多聚物—— $(\text{SiH}_2)_x$ ，可将 CaSi 用无水乙酸分解而制得。它为浅棕色固体物质，在空气中能自燃。加热到 380℃ 时， $(\text{SiH}_2)_x$ 分解成硅和硅烷的混合物。

过量的 SiHCl_3 蒸气（熔点 -118℃，沸点 -39℃）与氨互相作用： $3\text{SiH}_3\text{Cl} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}(\text{SiH}_3)_3$ ，生成三甲硅烷基氨，它是一个能在空气中自燃的液体（熔点 -106℃，沸点 52℃），并强烈地被水分解。